

⑤ Int. Cl. ⑥ 日本分類
H 01 f 62 B 74
C 01 g 62 B 0
15 F 27

日本国特許庁

⑪ 特許出願公告
昭47-25959

⑩ 特許公報

④ 公告 昭和47年(1972)7月14日

発明の数 1

(全6頁)

1

⑭ 磁気記憶用材料の製造法

① 特 願 昭43-51361

② 出 願 昭43(1968)7月19日

⑦ 発 明 者 岩瀬慶三

滋賀県滋賀郡志賀町字和邇中722

同 高田利夫

京都市左京区北白川西瀬の内町1

同 木山雅雄

京都市北区上加茂菖蒲園町67の12

⑧ 出 願 人 財団法人生産開発科学研究所

京都市左京区下鴨森本町15

図面の簡単な説明

第1図は $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の抗磁力と出発物 $\beta\text{-FeOOH}$ の平均粒度との関係を示す関係図であり、第2図は本発明方法に於ける $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子の電子顕微鏡写真($\times 18000$)である。

発明の詳細な説明

本発明は針状の外形を有する強磁性磁気記憶用材料の製造法に関するものであり、詳しくは、鉄イオン1原子に対して少くとも3個以上の割合で塩素イオンを含む第一鉄塩の水溶液を加熱し50～70℃の温度範囲で酸化反応を行うことにより長さ0.5～1.5 μ 、長さとの幅の比が8以上である針状形態を有する $\beta\text{-FeOOH}$ 沈殿粒子をpH2以下の溶液中に生成せしめ、この沈殿粒子を溶液から分離して出発原料とし、その粒子形状をくずさないように脱水、還元、再酸化乾式反応を行つて強磁性を呈した針状 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子を製することより成る磁気記憶用材料粉末の製造法である。

従来、磁気記憶用材料としては経済性、磁気特性の点で針状を呈した $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が汎用されている。

針状 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末の製造は一般に次の如き

2

四種の方法により製造されている。即ち、①有機金属鉄例えば蓚酸鉄の酸化雰囲気内での加熱による熱分解反応による方法：② $r\text{-FeOOH}$ の加熱による脱水反応による：③ $\alpha\text{-FeOOH}$ の加熱による脱水、還元、酸化反応による方法：④ $\beta\text{-FeOOH}$ の脱水、還元、酸化反応による方法の四手段が知られている。

これ等の生成方法の差異により目的物である $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末の粉体科学的性質は異なり、物理的諸性質例えば磁気特性等も異つて来るのである。上記の各種方法に於ては鉄塩を出発物として熱分解条件を選ぶことにより得られる $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子は出発物(母塩)である有機鉄塩、 $r\text{-FeOOH}$ 及び $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子の結晶外形を保持している。この様に出発物である母塩の形状を保持した粒子は形骸粒子と呼ばれているが、この形骸粒子中には等方的な形状を有した $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の微細な単一粒子が互に焼結しており、その単一粒子の大きさは主に加熱温度、加熱時間、雰囲気の種類等により決定される。 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形骸粒子は $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単一粒子が任意に焼結しあつて形成されているのではなく、その長さ方向が $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の[110]方向をもつた単結晶状のものであり、その磁気的性質は形骸粒子内の単一粒子の大きさによる影響は少なく、形骸粒子の形、大きさにより著しく相違するのである。

前記①の方法に用いられる有機鉄塩の形状は實質的に直方体でありその幅や厚さの平均は0.5 μ 以上である。従つて針状形態の $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形骸粒子を製するための有機鉄塩を得ることは困難である。また②の方法に用いられる $r\text{-FeOOH}$ 結晶は層状構造を呈し、その粒子の形状は薄片状であり、従つて針状の $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を得ることは困難である。更に $r\text{-FeOOH}$ を加熱して $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を得る場合に生じる $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変態し易いので $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含まない $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を得ることは難しい。次

3

に③の方法に用いられる α -FeOOH 粒子は r -FeOOH 粒子に比較して針状の形状を呈しており、針状 r -Fe₂O₃ 粒子の出発原料に最も適したものとされている。

しかし近時、磁気録音・画材料、電子計算機等の記憶用材として用いられるテープ、シート、ディスク等はますます高忠実度記憶のものが要求され、また磁気粉末を高密度に含むものが要求されている。

かかる要求を満たす為には媒体中にねり込まれる強磁性粉末は空孔が小さく出来る丈細長い粒子から成る微細な高い抗磁力をもつ粒子が要求され、更に該粒子の媒体中の分散性が優れていることが要求される。

本発明者は上記の要求を満たす粒子を製造する為針状 r -Fe₂O₃ の出発物について種々なる製造条件とその粒子形態及びその磁気的性質について系統的な研究を行つた結果、反応条件を選ぶことによつて従来用いられている α -FeOOH 粒子に比較して針状度が高く、粒度分布が少なく更に双晶状又は多結晶状粒子が少い β -FeOOH 粒子が得られることを見出したのである。

β -FeOOH 粒子は角柱状を呈しており、この β -FeOOH 沈殿粒子が、弗素、塩素の如きイオンを含む第2鉄塩水溶液の加水分解反応によつて製造されることは周知である。

ところがこの方法に依れば、得られる β -FeOOH 沈殿粒子の形状は紡錘状(Spindle)であり又その大きさは長さ略2000~3000 Å、幅又は厚さ100~200 Åと極めて微細なものであり、この為、濾過、洗浄操作が困難なものである。

更にこの方法は鉄塩原料として第2鉄塩を用いるものであるが、第2鉄塩は第1鉄塩に比較して高価なものである。これ等の理由で上記の周知方法による β -FeOOH 粉末の製造は工業的には行われていない。しかもこの方法で実験室的規模で β -FeOOH 粉末を得ても、この粉末を加熱により脱水、還元、酸化して r -Fe₂O₃ 粉末とする場合に、出発物である β -FeOOH 粉末が極めて微細なものであるため、その形状を保持させる加熱条件の範囲が極めて狭く厳格になつてくるといふ欠点を持つものである。

次に本発明者が実験により確めた r -Fe₂O₃

4

粉末の抗磁力と出発物である β -FeOOH 粉末の平均粒度の関係について述べる。

第1図は反応条件を種々変えて得た長さが幅の8倍以上の β -FeOOH 粉末を水素雰囲気中で加熱、脱水、還元反応後200℃以下の温度で酸化して得たる r -Fe₂O₃ の抗磁力と出発物 β -FeOOH の平均粒度の関係を示すものであり、図中・印は減圧下450℃で脱水した後360℃の温度で還元反応を行つたものであり、▲印は350℃で脱水した後340℃の温度で還元反応を行つたものである。

同図より、 β -FeOOH 粒子が小さい場合には熱処理温度による形状変化の度合が大きくなることが理解されるであろう。更に同図より β -FeOOH 粒子の粒度(長さ)が大きくなるに従つて抗磁力が大きくなることが判る。

本発明者は上述の如き知見を基とし、更に鉄板酸洗廃液やチタン白製造時の廃液である安価な第1鉄塩水溶液に着目し、第1鉄塩水溶液から酸化反応によつて分散性の良好な長さ0.5~1.5 μの β -FeOOH 沈殿粒子を製造し、これを出発物として分散性の優れた針状 r -Fe₂O₃ 粉末を製造するという本発明方法を完成したものである。

即ち、本発明は塩素イオンを含む第1鉄塩の水溶液を加熱し50~70℃の温度範囲で酸化反応を行うことにより長さ0.5~1.5 μ、長さとの比が8以上である針状形態を有する β -FeOOH 沈殿粒子を生成せしめ、この沈殿粒子を出発物として、その粒子形状をくずさない様に、公知手段で脱水、還元、再酸化乾式反応を行つて強磁性を呈する針状微粒子を製することより成る磁気記憶用材料の製造方法である。

次に、本発明方法の要部をなす β -FeOOH 粉末の製造について詳述する。

β -FeOOH 沈殿粒子はヒドロキシ鉄錯イオンとF⁻、Cl⁻又はBr⁻等のハロゲンイオンを配位子とするハロゲノ鉄錯イオンの脱酸重合反応により生成してくるのであるが、主に溶液中に溶存しているハロゲンイオンの濃度により、ハロゲンイオンを配位した鉄錯イオンの量が異なることに起因して β -FeOOH 以外に所望しない α -FeOOH が混在してくる。 β -FeOOH の α -FeOOH に対する生成比はヒドロキシ鉄錯イオンに対するハロゲン鉄錯イオンの割合が増加す

るに従つて増加してくるのである。

本発明方法に於てはハロゲンイオンを含む第1鉄塩水溶液の酸化反応により液中に生じたヒドロキソ第2鉄とハロゲン第2鉄として溶存するが酸化反応によつて Fe^{3+} 濃度が増加することにより逐次脱酸縮重合を行つて $\beta\text{-FeOOH}$ を形成して行くのである。この $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子の長さ方向に垂直な断面は正方形であり、その形状や大きさは主として① $\beta\text{-FeOOH}$ 沈殿の生成速度、②溶液の酸化温度、③溶存するハロゲンイオンの濃度、④液中に存在する鉄イオンの量等により影響を受ける。

即ち、酸化温度一定の条件下では $\beta\text{-FeOOH}$ の生成速度が遅く、ハロゲンイオンの濃度が高く且つ液中に溶存する鉄イオンの量が多い程得られる $\beta\text{-FeOOH}$ 沈殿粒子は大きくなるのである。尚、酸化温度が高くなると $\beta\text{-FeOOH}$ 沈殿粒子は大きくなるが、70℃以上を越えると逆に小

*さくなる傾向がある。

本発明方法に於て用いる第1鉄塩水溶液はpH 2以下で Fe^{2+} に対して最も工業的に入手が容易な Cl^- が少くとも3原子以上含まれていることが必要であり、硫酸イオンを含む場合には更にそれに対応する量の Cl^- が余分に含まれていることが必要である。

本発明方法に於ける酸化温度は50～70℃と限定するものであるが、これについては実験例を挙げて説明する。

実験例

0.55 mol FeCl_2/ℓ と 1.1 mol $\text{NH}_4\text{Cl}/\ell$ が含まれたpH約3を示す第1鉄塩水溶液10ℓを加熱し、溶液の温度を50℃、65℃及び80℃の温度に保持した状態で毎時500ℓの速度で空気を20時間吹き込んだ場合に、pH 1.4を示す水溶液中に生じていた沈殿物を検討した結果を次表に示す。

反応温度	沈殿の種類	収量	$\beta\text{-FeOOH}$ 粒子の平均幅
50℃	$\beta\text{-FeOOH}$ と極微量の $\alpha\text{-FeOOH}$	23g	150～200 Å
65℃	$\beta\text{-FeOOH}$ と微量の $\alpha\text{-FeOOH}$	30g	150～200 Å
80℃	$\beta\text{-FeOOH}$ と少量の $\alpha\text{-FeOOH}$	35g	120～150 Å

表より明らかな如く、上述の条件下に於いては酸化温度が高くなるに従つて $\beta\text{-FeOOH}$ に対する $\alpha\text{-FeOOH}$ の生成比が増加するが、一方生成する針状を呈した $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子の形態は酸化温度が70℃より高くなると粒径が小さくなり同時に長さの比も小さい粒子が生成し易くなる。従つて針状度の大きな形状を呈した粒径の大きい $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子を得るには酸化温度は50～70℃の範囲が適当なのである。

次に本発明方法を実施例により説明する。

実施例 1

実験例に於ける酸化温度50℃の反応液中に存在する $\beta\text{-FeOOH}$ と $\alpha\text{-FeOOH}$ 沈殿物を

除去したpH 1.4を示す水溶液を出発液とし、50℃に保つた状態で毎時500ℓの速度で空気を260時間吹き込み、pH 1.2の反応液中に存在する沈殿物を濾別水洗し、稀アンモニア水にて処理後、120℃で乾燥して $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子のみからなる粉末を125g得た。第2図はこの粉末の電子顕微鏡写真(単位μ)である。

この粉末は次表の如き形状、大きさを有していた。

B.E.Tによる 比表面積	X線による 平均幅測定値	電顕による 平均長さ測定値
34 m ² /g	220～250 Å	0.5～0.8 μ

7

次いで上記の β -FeOOH 粉末を25g秤取り、これをその形をくずさない様に水素雰囲気中で350℃で脱水、還元反応を行い、黒色強磁性粉末とし、次にこの強磁性粉末をその形をくずさない様に空气中180℃で1時間保持し、茶色強磁性粉末約20gを得た。

この粉末は針状形状を呈した r -Fe₂O₃ 粒子より成っており抗磁力は440 Oe、Br/ρは410 Gaussであつた。

実施例 2

0.55mol FeCl₂/ℓ と 1.1mol NH₄Cl/ℓ が含まれた水溶液を150ℓ調整し、この溶液を加熱し、60℃に保持した状態で毎時1500ℓの速度で空気を8時間吹き込み、溶液中に生成した第1次生成沈殿物を濾別して得たpH1.4の全濾液を出発水溶液とし、65℃で毎時3500ℓの速度で空気を200時間吹き込み、pH1.3の溶液中に生成した沈殿物を濾別、水洗、稀アンモニア水処理、再水洗し、130℃で乾燥して、約2kgの黄褐色粉末を得た。この粉末は実施例1と同様の粒子形状、粒径の β -FeOOH より成っていた。尚、この粉末のCl⁻含有量は0.2%以下であつた。次いでこの粉末1.7kgを秤取りし、これを減圧下400℃の温度で脱水後350℃の温度で還元反応を行い黒色強磁性粉末とし、次にこの強磁性粉末を200℃の温度で空气中で加熱して針状を呈した r -Fe₂O₃ 粉末1.5kgを得た。次にこの粉末1.5kgと水4ℓをボールミルに投入し3時間回転することにより塊状物をなくした後水10ℓを添加し、攪拌機にて10分間攪拌後アニオン活性剤であるアルキルベンゼンスルホネート50gを添加し、更に10分間攪拌後、濾別、水洗して50℃以下の温度で減圧乾燥を行い分散性の優れた磁性粉末を得た。

次に本発明方法により製造される針状 r -Fe₂O₃ 微粒子粉末を磁気記憶用材料の原料とし

8

て使用する例を示す。

使用例

実施例2により得た分散性の優れた磁性粉末1kgにM.E.K 0.88kgを添加し、攪拌機にて5時間攪拌後、溶質として塩化ビニールと酢酸ビニールとの重合体粉末0.25kgを加えて更に5時間攪拌後、重合体の可塑剤としてジオクチルフタレート0.05kg及び溶剤としてトルエン0.25kgを加えて得た泥状物をロールミルにて充分混練後更に10に重合体の安定粉末としてステアリン酸アルミ2.5gと潤滑油としてシリコン樹脂1g及び高分子溶剤としてシクロヘキサノン0.9kgを加え、ボールミルにて40時間混練する。

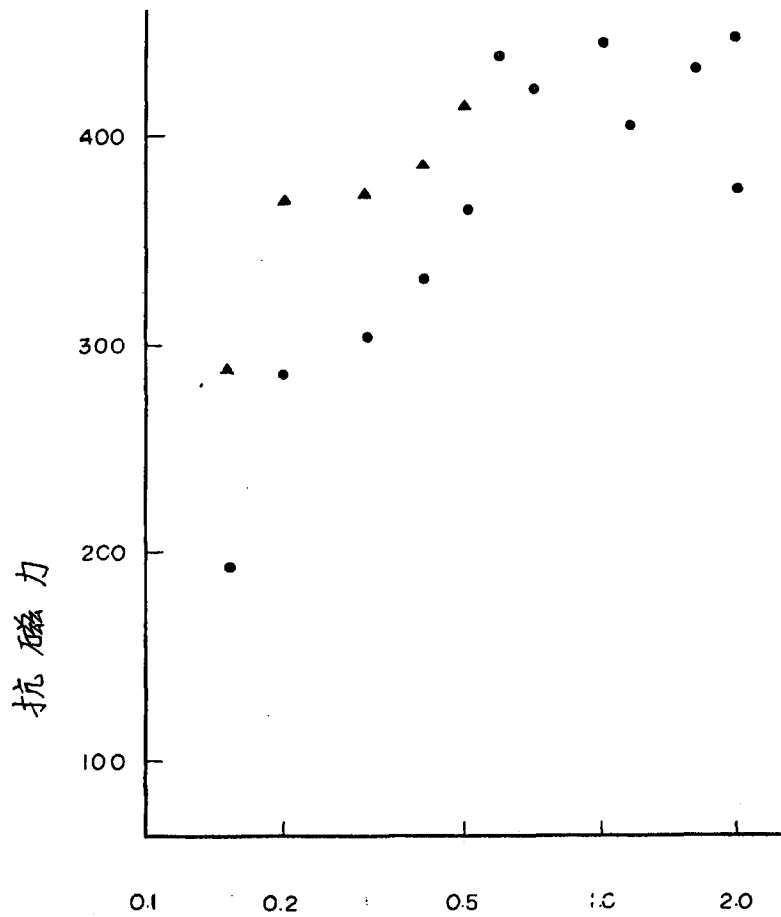
かくして得たる泥状物をトルエンにて粘度1500 Cpに調整し、ドクター方式にて厚さ25μのポリエステルフィルムに塗布し、直流磁場920 Oeを通じながら磁場配向した後、赤外線乾燥を行い塗布膜の厚さ10μになる様に磁気テープを製造した。

この磁気テープは、テープ塗布膜中に r -Fe₂O₃ 粒子が1.6mm/ml存在し、抗磁力は390 Oe、角型比は0.8の磁気特性を有しており、転写効果にも問題はなかつた。

特許請求の範囲

1 鉄イオン1原子に対して少くとも3個以上の割合で塩素イオンを含む第1鉄塩の水溶液を50～70℃の温度範囲に保持して、酸化反応を行うことにより長さ0.5～1.5μ、長さと幅の比が8以上である針状形態を有する β -FeOOH 沈殿粒子をpH2以下の溶液中に生成せしめ、この沈殿粒子を溶液から分離して出発物とし、その粒子形状をくずさないように脱水、還元、再酸化乾式反応を行つて強磁性を呈する針状 r -Fe₂O₃ 微粒子を製造することを特徴とする磁気記憶用材料粉末の製造法。

第1図



出発物 $\beta\text{-FeOOH}$ の粒度 (長さ) μ

第 2 図

